

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-236701

⑤ Int. Cl.⁴

A 01 N 25/04
25/12

識別記号

庁内整理番号

7215-4H
7215-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

AI-1
#7

⑭ 発明の名称 粒状の農園芸水和剤用分散剤

⑮ 特 願 昭60-77769

⑯ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑰ 発 明 者 岩 崎 徹 治 和歌山市雑賀崎1247

⑱ 発 明 者 細 川 均 和歌山市西浜1130

⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1 発明の名称

粒状の農園芸水和剤用分散剤

2 特許請求の範囲

1 下記(1)～(3)の化合物群より選ばれる1種以上を必須成分とする粒状の農園芸水和剤用分散剤。

(1) 不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる単量体群から選ばれる1種又は2種以上を必須成分とする水溶性または水分散性重合体。

(2) ステレンスルホン酸塩を必須構成単量体とする水溶性又は水分散性重合体。

(3) 置換基として炭化水素基を有することもある芳香族化合物のスルホン化物のホルマリン縮合物又はその塩。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は粒状(顆粒状)の農園芸水和剤用分散剤に関する。

[従来の技術とその問題点]

農薬原体の製剤には水和剤以外に粒剤、乳剤、フロアブル剤など種々の剤型があるが、水和剤は高濃度に農薬原体を含有させることができると同時に、農薬原体の種類に関係なく製剤化が可能である点で優れている。

しかしながら、水和剤は無機鉱物性粉末等と共に農薬原体が微粉に粉砕されているため、使用にあたって散布液を調製する際、袋の開封と同時に微粉が舞い上ると共に、薬剤の計量にも手間がかかっていた。

そこで、近年、水和剤を粒状にする試みがなされている。しかしながら、従来の水和剤をそのまま粒状にした場合、水中で崩壊しなかつたり、安定な分散液を与えなかつたり種々の問題があつた。これを解決する方法として、農薬活性成分にでん粉及び水溶性無機塩とを配合してなる粒状水和剤の提案(特公昭53-12577号公報)もなされているが、初期分散性又は自己分散性や懸濁安定性の点において、必ずしも満足

しうるものではなかつた。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは、粒体としての特性が良好で、水中での崩壊性に優れ且つ安定な分散液を与える粒状水和剤を得るべく鋭意研究を行った結果、特定の化合物を粒状水和剤の分散剤として用いたとき上記目的が達成されることを見い出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、下記(1)～(3)の化合物群より選ばれる1種以上を必須成分とする粒状の農園芸水和剤用分散剤を提供するものである。

- (1) 不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる単量体群から選ばれる1種又は2種以上を必須成分とする水溶性または水分散性重合体。
- (2) ステレンスルホン酸塩を必須構成単量体とする水溶性又は水分散性重合体。
- (3) 置換基として炭化水素基を有することもある芳香族化合物のスルホン化物のホルマリン縮合物又はその塩。

本発明に係る上記(1)～(3)の分散剤を具体的に

性であることが必要である。

具体的な例としてはアクリル酸重合体、メタアクリル酸重合体、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体、アクリル酸とメタアクリル酸ポリオキシエチレンエステルとの共重合体、アクリル酸とアクリル酸メチルエステルとの共重合体、アクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体、アクリル酸とマレイン酸の共重合体、マレイン酸とイソブチレンの共重合体、マレイン酸とステレンとの共重合体など、およびこれらとアルカリ金属、アンモニアおよび有機アミンとの塩が挙げられる。これらの重合体を2種以上用いることもできる。

- (2) ステレンスルホン酸塩を必須構成単量体とする水溶性又は水分散性重合体

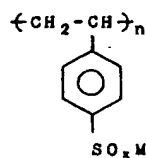
ステレンスルホン酸塩の単独重合体はステレンスルホン酸塩を重合するか、或いはポリステレンをスルホン化することにより容易に製造することができる。ステレンスルホン酸塩の重合体は次の式で表わされる骨格を有す

- (1) 不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる単量体群から選ばれる1種又は2種以上を必須成分とする水溶性または水分散性重合体。

重合体(1)の製造に用いられる単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸、これらの誘導体たとえば上記の酸のアルキルエステル(メチルエステルなど)、アルカリ金属塩(ソーダ塩など)、アンモニウム塩および有機アミン塩(トリエタノールアミン塩など)、これらの混合物がある。これらの単量体の他に共重合成分として酢酸ビニル、イソブチレン、ジイソブチレン、ステレンのような共重合可能な単量体を加えることもできる。

これらの単量体を重合させる方法は従来から公知の方法で行なわれる。単量体成分の割合および重合体の重合度はとくに制約はないが、重合体は少なくとも水溶性または水分散

性である。



分子量は1000以上、好ましくは100,000～300万である。MはLi, Na, K等のアルカリ金属塩類又はNH₃、アルキルアミン、アルカノールアミン等を意味する。

また、ステレンスルホン酸塩と他の単量体との共重合体はステレンスルホン酸塩と他の単量体を共重合するか或いはステレンと他の単量体との共重合体をスルホン化することにより容易に製造することができる。共重合の相手の単量体としてはアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、ジイソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルニトリル、

スチレン等の疎水性単量体、及びアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリルスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の親水性単量体等が用いられる。好ましい共重合体としては、(メタ)アクリル酸-スチレンスルホン酸共重合体塩が挙げられる。共重合体中の(メタ)アクリル酸とスチレンスルホン酸のモル比は1/10~10/1、好ましくは1/3~7/1である。また、平均分子量は10,000~1,000万、好ましくは1万~70万である。当該共重合体の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノール

好ましくは、3~10である。ここで、縮合度が2以下の時は、縮合による効果が少なく、又、30を越えると、高分子量化するため、溶解性などの点により、実用上問題を生ずる。

使用する芳香族化合物としては、各種のものが使用可能であるが、好ましくは、リグニン、キシレン、トルエン、ナフタレンまたは、炭素数1~6のアルキルナフタレンを使用すれば良く、勿論、これらの混合物でもよい。

塩としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、カルシウムなどのアルカリ土類をはじめ、アミン、アンモニウム塩なども使用される。

水和剤中の本発明の分散剤の配合割合は1~50重量部、好ましくは4~40重量部である。特に高濃度原体の場合は10重量部以上が好ましい。

本発明に用いられる農薬原体とは殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生育調整剤であり、例えば、

ルアミン塩、2-アミノ-2-メチルプロパン-1,3-ジオール塩などがあげられる。また、性能を阻害しない程度に未中和部分を残しておいて差し支えない。

(3) 置換基として炭化水素基を有することもある芳香族化合物のスルホン化物のホルマリン縮合物又はその塩

具体的には石油スルホン酸誘導体、リグニンスルホン酸誘導体、ナフタレンスルホン酸誘導体、キシレンスルホン酸誘導体、アルキルベンゼンスルホン酸誘導体等のホルマリン縮合物である。

本発明に係る上記化合物(3)は、例えばナフタレン、アルキル置換ベンゼン、アルキル置換ナフタレン、アンスラセン、アルキル置換アンスラセン、リグニン、石油残渣中の芳香環を有するものなどを、一般の方法により、スルホン化し、引き続き造塩反応、更にホルマリン縮合することにより得られる。この場合、縮合度は、好ましくは、2~30、更に

0,0-ジイソプロピル-S-ベンジルチオホスフェート[IBP]、0,0-ジエチル-S-(エチルチオエチル)ジチオホスフェート、0,0-ジメチル-S-(エチルチオエチル)ジチオホスフェート、0,0-ジプロピル-0-(4-メチルチオフェニル)ホスフェート、0,8-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート、2-メトキシ-4H-1,3,2-ベンゾジオキサホスホリン-2-スルフィド、0,0-ジメチル-0-(2,2,2-トリクロロ-1-ハイドロキシエチル)ホスフェート、0,0-ジエチル-0-(2-イソプロピル-4-メチル-6-ピリミジニル)チオホスフェート[ダイアジノン]、0,0-ジメチル-S-[メトキシ-2-オキソ-2,3-ジハイドロ-1,3,4-チアジアゾール-(3)-メチル]ジチオホスフェート、ジメチル-S-(2-エチルスルフィニールイソプロピル)チオホスフェート、

2-sec-ブチルフエニル-N-メチルカーバメート[BPMC]、1-ナフチル-N-メチル

ニル-N-メチルカーバメート[MIPC]、3,5-ジメチルフエニル-N-メチルカーバメート、ジメチル[(1,2-フエニレン)ビス-(イミノカルボノチオイル)]ビスカーバメート[トブジンM]、

1,3-ビス(カーバモイルチオ)-2-(N,N-ジメチルアミノ)プロパン、

N'- (2-メチル-4-クロロフェニル)N,N-ジメチルフオルムアミジン[クロロフェナミジン]、

1,4,5,6,7,8,8-ヘプタクロロ-3a,4,7,7a-テトラハイドロ-4,7-エンド-メタノインデン、

S-メチル-N-(メチルカーバモイルオキシ)チオアセトイミダート、

1,2-ジブromo-3-クロロプロパン

テトラクロロイソフタロニトリル、

N-(トリクロルメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミド、シス-N

2-クロル-2',6'-ジエチル-N-(ブトキシメチル)-アセトアニライド、

S-エチル-N,N-ヘキサメチレンチオカーバメート[モリネート]、

γ-(2-メチル-4-クロロフェノキシ)酪酸エチル[MCPB]、

などが挙げられる。これらは1種類を使用することも、また2種類以上を使用し混合製剤とすることも可能である。

農薬原体の水和剤中の配合割合は20~90重量部、好ましくは30~85重量部である。本発明の顕著な効果の得られる高濃度原体水和剤としては50重量部以上、特に60~85重量部である。

水和剤には必要に応じ鉱物質粉末を配合することもできる。

鉱物質粉末として使用できるものの例を挙げると、これらはいずれも300メッシュ以下のものが好ましく、本発明の目的とする粒体の一部に凹部を有する粒状物を容易に製造すること

ができる。鉱物質粉末として具体的には、ロウ石、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、珪石粉、石灰石粉末、酸性白土、珪藻土類粉末、石こう、軽石粉末、貝殻類粉末、雲母粉末、コロイド性含水珪酸ソーダなどがある。

2,4-ジクロロ-6-(0-クロルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、

N,N-ジエチル-S-4-クロロベンジルチオカーバメート[ベンチオカーブ]、

1-(4-ジフルオロクロロメチルカプト-3-クロロフェニル)-3,3-ジメチルウレア[KUB]、

2,4-ジクロルフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2,4,6-トリクロルフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、

3,4-ジクロロプロピオンアニライド[DCPA]、

2-メチルチオ-4,6-ビス(エチルアミノ)-8-トリアジン[シメトリン]、

3-インプロビル-2,1,3-ベンゾチアジジノン-(4)-2,2-ジオキサイド[ペンタゾン]、

ができる。鉱物質粉末として具体的には、ロウ石、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、珪石粉、石灰石粉末、酸性白土、珪藻土類粉末、石こう、軽石粉末、貝殻類粉末、雲母粉末、コロイド性含水珪酸ソーダなどがある。

鉱物質粉末を配合する場合、水和剤中の鉱物質粉末の配合割合は、0~60重量部、好ましくは2~50重量部である。

上記成分のほか、必要に応じ湿展剤としてポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等の界面活性剤等を配合してもよい。

粒状の水和剤は通常の方法により製剤することができる。乾式打錠方法によつても製剤は可能である。しかし、より効率的には、湿式法によるのが好ましい。即ち、農薬原体粉末、あるいは農薬原体と無機鉱物質粉末、あるいは無機鉱物質粉末に農薬原体を噴霧したものに、本発明の農薬水和剤用分散剤と適量の水を加え、更に所望により補助剤を配合したものを、練合

し、例えば転動造粒、流動造粒、破碎造粒、若しくは押出造粒等の湿式造粒するのが好ましい。

本発明は、粒状組成物の大きさ及び形状によつて制限されるものではない。例えば直径約50μ(約270メッシュ)乃至1mm程度の大きさのものを得る場合に適用することができる。一方、形状について「粒状」という表現を厳密に定義づけることは本発明では、余り意味がなく、球状、円筒状、楕円状、その他不定形のもの等、通常の造粒方法によつて与えられるであろう形状の一切を包含するものと理解されたい。それ故錠剤と称されるものも、この意味に於いて本発明の範囲に属するものである。

〔効果〕

本発明の粒状水和剤用分散剤を用いることにより、高濃度に有効成分を含有し、初期分散性に優れ、懸濁安定性良好な粒状水和剤を得ることができる。特に高濃度農薬原体水和剤についての初期分散性が改良される。本発明の分散剤の効果が顕著なのは農薬原体が50重量%以上、

干の無機鉱物質(クレイ、ホワイトカーボンなど)を入れ粉碎する。

その粉碎品に本発明分散剤と水を加え練合し、0.8mmのスクリーンをつけた押出式造粒機で造粒し、20～32メッシュに整粒し、30℃にて乾燥後粒状水和剤とする。

分散性評価

250mlの有栓シリンダーに3度硬水を125ml入れ、上記の方法で調整した試料1.2gを静かに投入する。

自己分散性を観察すると同時に、有栓シリンダーを2秒に1回転倒する方法で、投入粒がすべて崩壊分散する転倒回数を数える。

自己分散性の評価基準は次の通りである。

- 4 二次凝集物を形成せずすぐさま分散する。
- 3 二次凝集物を形成しないが投入粒子の50%が分散しない。
- 2 二次凝集物を形成しないが、投入粒子の80%以上が分散しない。
- 1 粒子間の凝集を生じ投入粒子の100%が

なかんづく60～85重量%の系である。その際、分散剤は通常より多く用いられる。好ましくは10～20重量%である。即ち、本発明の粒状水和剤用分散剤を用いて製造された粒状水和剤は計量容器で計量し、そのまま水に投入し1～2分放置したのち攪拌混合すれば容易に、安定な散布のための懸濁液を与える。

また粒状であるため一定量をあらかじめ網状容器に包装し、一定量の水に投入して散布液を調製することもある。また一定容量の水の入る容器に、一定量をあらかじめ内蔵させておき、使用時に容器に水を入れて散布液を調製することもある。

〔実施例〕

以下に実施例及び試験例により本発明を具体的に説明する。

試験例1

試料の調整

固体の農薬原体の場合、原体単独で粉碎を行うか、粉碎効率を上げるため場合によつては若

分散しない。

懸濁安定性は下記の方法にもとづいておこなつた。

試料をビーカーに精秤し、20℃の3度硬水50mlを加えてよく混合分散させる。それを250mlの有栓シリンダーに移し、更に20℃の3度硬水を加えて250mlとし、15分間静置したのち1分間に30回はげしく振倒させ、5分間静置する。次に25mlのホールビペットを液中に入れ、その先端を液の中央に保ち、検液25mlを静かに取り、ガラスフィルターを用いて濾過し残分を105℃4時間乾燥し下記の式より懸垂率を求める。

$$\text{懸垂率}(\%) = \frac{B \times 100}{A} \times 100$$

A : 最初に精秤した試料の重量

B : 採取検液の乾燥残渣重量

実施例1

あらかじめ粉碎したキャブタン原体80重量部に、アクリル酸重合物のソーダ塩を20重量

に従つて調整した。

実施例 2

あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量部にアクリル酸と無水マレイン酸の共重合物のソーダ塩を 20 重量部、水 15 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 3

あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量部にアクリル酸とポリオキシエチレンメタアクリレート（ポリオキシエチレンメタアクリレート）の共重合物のソーダ塩 20 重量部、水 15 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 4

あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量部にステレンスルホン酸のソーダ塩の重合体 15 重量部、クレー 5 重量部、水 15 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 5

あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量

部、クレー 10 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 9

あらかじめ粉碎したダイホルタン原体 80 重量部にナフタレンスルホン酸のソーダ塩のホルマリン縮合物 20 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 10

あらかじめ粉碎したダイホルタン原体 80 重量部にナフタレンスルホン酸のソーダ塩とキシレンスルホン酸のホルマリン縮合物 20 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法にしたがつて調整した。

実施例 11

あらかじめ粉碎したダイホルタン原体 80 重量部にメタアクリル酸重合物のソーダ塩を 18 重量部、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル 2 重量部、水 15 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

比較例 1

部にステレンスルホン酸のソーダ塩とアクリル酸の共重合物 15 重量部、ホワイトカーボン 5 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 6

あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量部にステレンスルホン酸のソーダ塩と無水マレイン酸の共重合物 15 重量部、ホワイトカーボン 5 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 7

あらかじめ粉碎したトツブジン M 原体 70 重量部にステレンスルホン酸のソーダ塩とキシレンスルホン酸のソーダ塩の共重合物 20 重量部、クレー 10 重量部、水 20 重量部を加え練合し試験例 1 の方法に従つて調整した。

実施例 8

あらかじめ粉碎したトツブジン M 原体 70 重量部にステレンスルホン酸のソーダ塩とナフタレンスルホン酸のソーダ塩の共重合物 20 重量

部、あらかじめ粉碎したキャブタン原体 80 重量部に、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ塩を 20 重量部、水 15 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

比較例 2

あらかじめ粉碎したトツブジン M 原体 70 重量部にポリオキシエチレンステアリルエーテル 20 重量部、クレー 10 重量部、水 20 重量部を加え練合し、試験例 1 の方法に従つて調整した。

比較例 3

あらかじめ粉碎したダイホルタン原体 80 重量部にアルキル硫酸ソーダを 20 重量部、水 20 重量部を加え、練合し試験例 1 の方法に従つて調整した。

以上の実施例及び比較例の水和剤の評価結果を表 1 に示す。

表 1

	自己分散性	シリンダー 転倒回数	懸濁安定性
実施例 1	4	1	8.4
2	4	1	8.2
3	4	2	9.2
4	4	1	8.8
5	4	1	7.9
6	4	1	8.0
7	4	1	8.2
8	4	1	8.4
9	4	1	8.1
10	4	2	9.4
比較例 1	3	10	7.2
2	2	15	8.0
3	2	17	7.0

以上の結果、本発明の分散剤使用品は優れた自己分散性を示すためシリンダーの転倒回数も非常に少なくてすむ。

出願人代理人 古 谷 馨

